

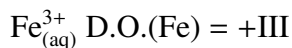
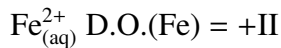
# Corrigé e3a polytech 2023 PC partie chimie

## Partie I - Autour du fer

### I.1 - Généralités

**Q1.** D'après la règle de KLECHKOWSKI et le principe d'exclusion de PAULI, la configuration électronique du fer est la suivante :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

**Q2.** Il faut calculer le degré d'oxydation (D.O.) du fer dans chacune des espèces considérées, en prenant  $D.O.(H) = +I$  et  $D.O.(O) = -II$ . On a donc :  $Fe_{(s)}$   $D.O.(Fe) = 0$

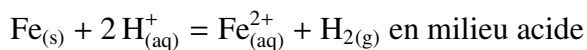


Pour les espèces de même D.O., on compare leurs propriétés acido-basiques. Ainsi,  $Fe(OH)_2$  est plus basique que  $Fe^{2+}$  donc son domaine de stabilité se situe à hautes valeurs de pH. De même,  $Fe(OH)_3$  est plus basique que  $Fe^{3+}$  donc son domaine de stabilité se situe à hautes valeurs de pH.

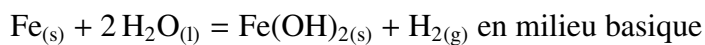
On peut donc attribuer les domaines de la sorte : les espèces de plus bas D.O. aux valeurs de potentiel les plus bas et les espèces les plus basiques à des valeurs de pH élevées : A :  $Fe_{(s)}$  ; B :  $Fe_{(aq)}^{2+}$  ; C :  $Fe(OH)_{2(s)}$  ; D :  $Fe_{(aq)}^{3+}$  ; E :  $Fe(OH)_{3(s)}$

**Q3.** Le fer (domaine A) et l'eau ont des domaines de stabilité disjoints. Ainsi, la réaction entre le fer et l'eau est thermodynamiquement favorisée, donc le fer n'est pas stable en présence d'eau. Les couples redox impliqués sont  $H_{(aq)}^+/H_{2(g)}$  et pour le fer  $Fe_{(aq)}^{2+}/Fe_{(s)}$  en milieu acide ou  $Fe(OH)_{2(s)}/Fe_{(s)}$  en milieu basique.

La réaction modélisant la transformation est donc :



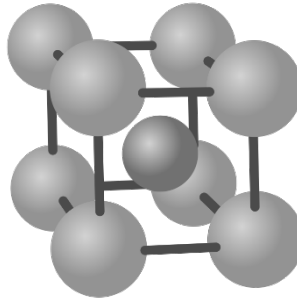
Ou



Il s'agit d'un phénomène de corrosion qui peut être évité en appliquant un revêtement protecteur sur le fer (ou par d'autres méthodes telles que l'utilisation d'une anode sacrificielle ou un technique de courant imposé).

## I.2 - Le fer métallique : structure cristalline

Q4. On peut schématiser la maille cubique centrée comme ci-dessous :



Dans une maille, il y a 8 atomes sur les coins partagés par 8 mailles et l'atome central propre à la maille. Il y a donc  $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$  atomes par maille.

Q5. Le contact entre atome se fait sur la grande diagonale du cube

$$\text{On a donc } a\sqrt{3} = 4r \\ \text{d'où } a = \frac{4r}{\sqrt{3}} = \frac{4 \times 0,124}{\sqrt{3}} = 0,286 \text{ pm}$$

Q6. Notons  $\rho$  la masse volumique du fer.

$$\text{On a } \rho = \frac{2M(\text{Fe})}{N_A a^3} = \frac{2 \times 56 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (0,286 \cdot 10^{-9})^3} = 8,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^3$$

Q7. On a  $c = \frac{2\frac{4\pi}{3}r^3}{a^3} = \frac{8\pi(0,124 \cdot 10^{-9})^3}{3(0,286 \cdot 10^{-9})^3} = 0,683$   
On trouve bien  $c < 1$ .

## I.3 - Le fer dans le vivant

### Étude de la myoglobine Mb

Q8. La réaction modélisant la complexation du dioxygène par la myoglobine est :  $\text{Mb}_{(\text{aq})} + \text{O}_{2(\text{g})} = \text{Mb}(\text{O}_2)_{(\text{aq})}$

$$\text{On a donc } \beta_{\text{Mb}} = \frac{[\text{MbO}_2]P^\circ}{[\text{Mb}]P_{\text{O}_2}}$$

Q9. Par définition,  $Y = \frac{[\text{MbO}_2]}{[\text{MbO}_2] + [\text{Mb}]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{Mb}]}{[\text{MbO}_2]}} = \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2} + \frac{P^\circ}{\beta_{\text{Mb}}}}$

Q10. Par lecture graphique, on a dans le cas de la myoglobine  $P_{50} \approx 0,2 \text{ kPa}$ .

$$\text{Pour } P_{\text{O}_2} = P_{50}, \text{ on a } [\text{MbO}_2] = [\text{Mb}], \text{ d'où } \beta_{\text{Mb}} = \frac{P^\circ}{P_{50}} = \frac{1,0 \cdot 10^5}{0,2 \cdot 10^3} = 5 \cdot 10^2$$

On a  $\beta_{\text{Mb}} \gg 1$  donc la réaction de complexation par la myoglobine est thermodynamiquement favorisée.

### Étude de l'hémoglobine Hb

**Q11.** Dans le cas de l'hémoglobine,  $n = 4$ . On a donc  $\text{Hb}_{(\text{aq})} + 4 \text{O}_{2(\text{g})} = \text{Hb}(\text{O}_2)_{4(\text{aq})}$

$$\text{Ainsi, } \beta_{\text{Hb}} = \frac{[\text{Hb}(\text{O}_2)_4] P^{\circ 4}}{[\text{Hb}] P_{\text{O}_2}^4}$$

**Q12.** Par lecture graphique, dans le cas de l'hémoglobine, on a  $P_{50} \approx 4,5 \text{ kPa}$

De la même manière que précédemment, pour  $P_{\text{O}_2} = P_{50}$ , on a  $[\text{Hb}(\text{O}_2)_4] = [\text{Hb}]$ , d'où  $\beta_{\text{Hb}} =$

$$\left(\frac{P^{\circ}}{P_{50}}\right)^4 = \left(\frac{1,0 \cdot 10^5}{4,5 \cdot 10^3}\right)^4 = 2,4 \cdot 10^5$$

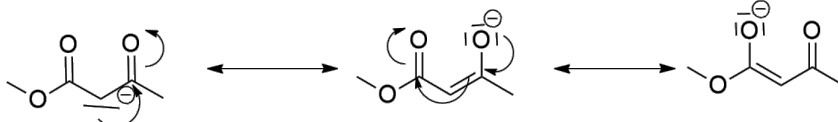
On a  $\beta_{\text{Hb}} \gg 1$  donc la réaction de complexation par l'hémoglobine est également thermodynamiquement favorisée.

## Partie II - Synthèse totale de la fumagilline

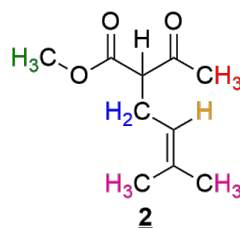
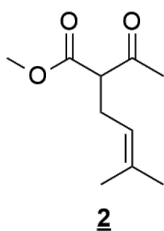
**Q13.** L'espèce formée majoritairement par réaction de la molécule **1** avec une base forte est le carbanion suivant :



On forme principalement ce carbanion car c'est celui qui est le plus stabilisé par mésomérie, selon les formes mésomères suivantes :



**Q14.** La molécule **2**, formée par une réaction de C-alkylation, possède la structure suivante :



On peut attribuer les signaux RMN comme suit :

2x3H roses : doublets de quadruplets à 1,70 et 1,82 ppm

3H rouges : singulet à 2,31 ppm

2H bleus : multiplet 2,46-2,71 ppm

1H noir : triplet à 3,22 ppm

1H orange : multiplet à 5,20 ppm

3H verts : singulet à 3,68 ppm

**Q15.** Il s'agit d'une réaction de DIELS-ALDER.

**Q16.** NaBH<sub>4</sub> joue le rôle de réducteur.

On n'aurait pas pu utiliser un autre réducteur comme LiAlH<sub>4</sub> puisqu'il aurait également réduit la fonction ester de **6** en alcool ce qui n'est pas souhaité. On peut utiliser NaBH<sub>4</sub> car c'est un réducteur chimiosélectif.

**Q17.** Il s'agit d'une protection de la fonction alcool.

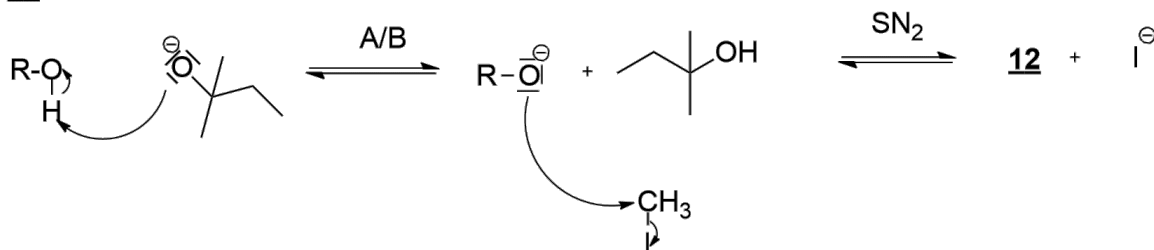
**Q18.** On peut utiliser le m-CPBA.

**Q19.** On parle de dihydroxylation car deux fonctions hydroxyl(alcools) sont formées. Syn car les deux OH sont du même côté du plan du cycle.

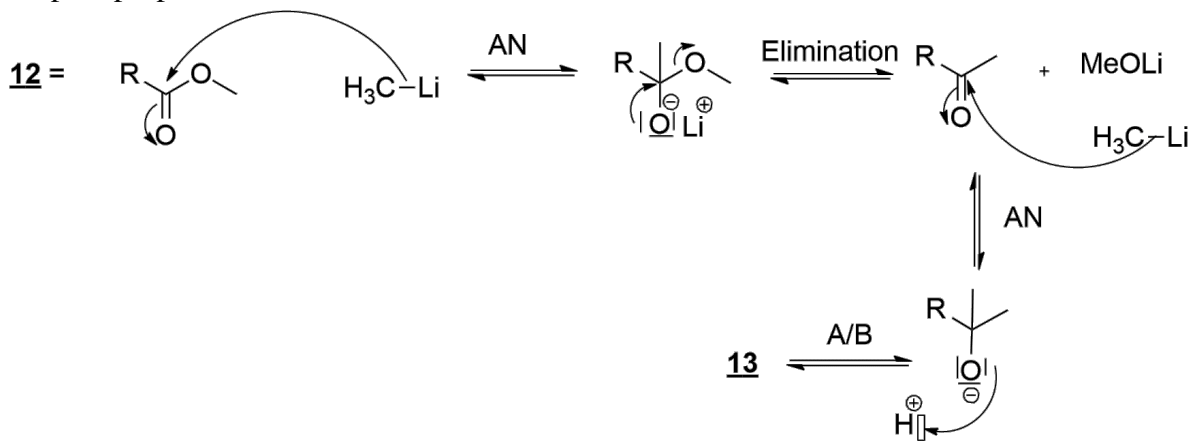
**Q20.** Il s'agit d'une synthèse de WILLIAMSON.

On peut proposer le mécanisme suivant :

**11** = R-OH

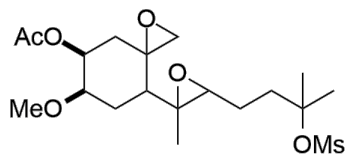


**Q21.** On peut proposer le mécanisme suivant :

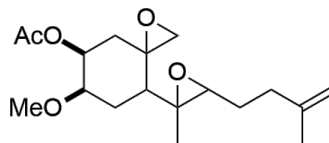


La pyridine joue le rôle de base.

**Q22.** La molécules **14'** et **15'** ont la structure suivante :



**14'**



**15'**

L'étape **14** → **14'** est une activation électrophile de la fonction alcool.

**Q23.** On a  $r = 0,23 \times 0,84 \times 0,80 \times 0,98 \times 0,90 \times 0,80 \times 0,99 \times 0,81 \times 0,47 \times 0,75 \times 0,95 \times 0,75 \times 1 = 0,022 = 2,2\%$